Ueber

substituirte Monochlorphosphenylsäuren

sowie über das

Paraditolylchlorphenylphosphin

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Ludwig Eifler

aus Neustadt a. d. Haardt.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0139

Die tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe sind, mit Ausnahme des Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$, das im Jahre 1873 von Merz und Weith durch Erhitzen von Dikaliumanilin mit Chlorbenzol erhalten wurde, von Michaelis und seinen Schülern dargestellt worden. Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$ bekamen Michaelis und La Coste[1] in geringer Menge neben Diphenylarsenchlorür durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Monophenylarsenchlorür bei 300°; in grösserer Menge durch Erhitzen von Monophenylarsenoxyd, das sich glatt in Triphenylarsin und Arsentrioxyd spaltet. Auf analoge Weise kann dagegen das Triphenylphosphin nicht dargestellt werden, indem phosphenylige Säure beim Erhitzen in Phenylphosphin und Phosphenylsäure zerfällt. Das Triphenylphosphin wurde vielmehr von Michaelis und Gleichmann[2] durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosphenylchlorid und Brombenzol, verdünnt mit Aether, erhalten. Diese Darstellungsmethode ist, wie Michaelis und Reese[3] später fanden, allgemein anwendbar zur Darstellung der tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Man lässt Natrium auf ein mit Aether oder Benzol

---

[1] Annalen d. Chem. und Plarm. 229; 296.

[2] Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. 15; 802.

[3] Das. 15; 1610.

verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol (bezw. homologem Halogenbenzolkohlenwasserstoff) mit dem entsprechenden Trichlorid (bezw. ein mit aromatischem Radical substituirten Trichlorid) einwirken. Auf diese Weise wurden dargestellt, ausser dem Triphenylphosphin, das Triphenylarsin, Triphenylstilbin, das p-Tritolylphosphin[1], das Paratritolylarsin[2], das m-Tritolylarsin[3] und neuerdings das o-Tritolylarsin und andere.

Nach derselben Methode versuchte ich, wie im zweiten Theil dieser Abhandlung ausgeführt wird, ein Triphenylphosphin darzustellen, das ein Wasserstoffatom einer Phenylgruppe durch ein Chloratom substituirt enthielt. Maecker[4] hatte durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Chlorbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Chlorphosphenylchlorid dargestellt. Indem ich nun auf letzteres, gemischt mit Chlorbenzol und Aether, Natrium einwirken liess, hoffte ich, das gewünschte Phosphin zu erhalten; allein es liess sich kein krystallisirter Körper aus dem Reactionsproduct gewinnen.

Bei den von C. Dörken[5] dargestellten gemischten tertiären aromatischen Phosphinen, welche zugleich Phenyl- und Tolylreste enthalten, dem Diphenyl-p-tolylphosphin $(C_6H_5)_2C_6H_4CH_3P$ und dem Phenyl-p-Ditolylphosphin $C_6H_5(C_6H_4CH_3)_2P$ hatte sich ergeben, dass diese Verbindungen viel schwerer krystallisiren und niedriger schmelzen als das Triphenylphosphin, während das von Ohm dargestellte p-Tritolylphohphin $(C_6H_4CH_3)_3P$ sehr leicht und schön krystallisirt und viel höher schmilzt.

---

[1] Ohm. Inaug.-Dissertation. Rostock 1891.

[2] Hosseus. Inaug.-Dissertation. Rostock 1892. — Das p-Tritolylarsin war auch schon von La Coste (Annal. 208; 26) durch Erhitzen des Mono-p-Tolylarsinoxydes über seinen Schmelzpunkt erhalten worden.

[3] Eisenlohr. Inaug.-Dissertation. Rostock 1893.

[4] Maecker. „ „ „ 1893.

[5] Ber. d. D. chem. Ges. 1888, 1511.

	Schmelzp.
Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$	79°
Diphenyltolylphosphin $(C_6H_5)_2(C_7H_7)P$	68°
Phenylditolylphosphin $C_6H_5(C_7H_7)_2P$	57°
Tritolylphosphin $(C_7H_7)_3P$	142°.

Die geringere Krystallisationsfähigkeit und der niedrige Schmelzpunkt der gemischten Phosphine konnte möglicherweise mit der weniger grossen Symmetrie der Moleküle in diesen Verbindungen zusammenhängen. Eine solche unsymmetrische Verbindung würde nun auch das Monochlortriphenylphosphin sein, während ein Monochlor-

$$\text{ditolylphosphin } P\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

durch die drei Seitenketten wieder symmetrisch ist. In der That wurde diese Verbindung leicht und schön krystallisirt erhalten, als ich statt Chlorbenzol p-Bromtoluol mit Monochlorphenylchlorphosphin in ätherischer Lösung mit Natrium behandelte.

Es ist daher die Ansicht vielleicht nicht ganz ungerechtfertigt, dass nur dann leicht krystallisirende tertiäre Verbindungen entstehen, wenn entweder die drei Radikale alle gleich oder alle drei substituirte Phenyle sind.

Eine ähnliche Erscheinung ist auch bei den Alkylderivaten der tertiären Phosphine, überhaupt der Elemente der Stickstoffreihe zu beobachten:

$$\gtrless P\lessgtr\begin{matrix} CH_3 = 15 \\ J = 126{,}5. \end{matrix} \qquad \gtrless P\lessgtr\begin{matrix} C_2H_5 = 29 \\ J = 126{,}5. \end{matrix} \qquad \gtrless P\lessgtr\begin{matrix} C_3H_7 = 43 \\ J = 126{,}5. \end{matrix}$$

Das Methylderivat krystallisirt gewöhnlich sehr gut; die Vereinigung erfolgt meist sehr leicht (oft schon in der Kälte). Das Aethylderivat krystallisirt gut; die Vereinigung findet schon schwerer statt. Das Propylderivat krystallisirt schon minder leicht; die Vereinigung erfolgt erst bei längerem Erhitzen. Aehnlich verhält sich das Isopropylderivat. Die Butylderivate krystallisiren schwer oder garnicht; die Vereinigung erfolgt ebenfalls schwer.

Von den fünf Valenzen des Phosphor sind bekanntlich zwei weniger beweglich (wenn man so sagen darf) und üben eine geringere Anziehung aus als die übrigen drei. Bei den Phosphoniumverbindungen sind es nun die beiden erst erwähnten Valenzen, an die einerseits das Halogen (bezw. Hydroxyl), andererseits das Alkyl (oder Wasserstoff) gebunden sind. Im obigen Beispiel also Jod und Alkyl. Die eine Valenz bleibt immer an Jod gebunden, die andere an Kohlenstoff, der seinerseits mit einer Kohlenstoffkette verknüpft sein kann. Je schwerer nun die Kohlenstoffkette und je unsymmetrischer damit die Vertheilung der Atome zum Jod und den drei Radicalen wird, desto schwerer findet Vereinigung und Krystallisation statt; dafür um so leichter Zersetzung.

Wie sehr der Phosphor übereinstimmende Eigenschaften mit dem Stickstoff besitzt, beweisen namentlich die jüngsten Untersuchungen von Michaelis. Schon früher gelang es demselben gemeinschaftlich mit Czimatis[1] durch Oxydation des Tolyltrimethylphosphoniumchlorids salzsaures Trimethylphosphorbenzbetaïn darzustellen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_3.Cl\end{matrix} + 3O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\P(CH_3)_3.Cl\end{matrix} + H_2O$$

aus welchem durch Neutralisation mit Kalilauge das freie Phosphorbetaïn

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}>O$$

entstand.

Neuerdings wurde nun von Michaelis und v. Gimborn[2] auch das Triphenylphosphorbetaïn dargestellt:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2.CO\\O\end{matrix}$$

---

[1] Ber. 15; 2019.

[2] Ber. 27; 272.

indem der salzsaure Triphenylphosphorbetaïnäthylester durch Natronlauge oder Natriumcarbonat verseift wurde. Der Betaïnester seinerseits entsteht beim Erhitzen von Monochloressigsäureäthylester mit Triphenylphosphin auf 70° bis 75°. Dieser Ester ist interessant wegen seines Zerfalls beim Erhitzen. Wird derselbe auf 172° erhitzt, so zerfällt er in seine Componenten. Anders aber verhält er sich, wenn er längere Zeit auf 90 bis 100° erhitzt wird. In diesem Falle geht er in Triphenylphosphoniummethylchlorid über. Nach Michaelis kann man sich diese Umsetzung auf zweierlei Weise denken: entweder

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2.COO.C_2H_5\end{matrix}$$
$$=(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}+CO_2+C_2H_4$$

oder, wie er als wahrscheinlicher annimmt, unter Wirkung der Luftfeuchtigkeit:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2.CO.O.C_2H_5\end{matrix}+H_2O$$
$$=\underbrace{(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2.COOH\end{matrix}}+C_2H_5.OH$$
$$=(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}+CO_2$$

Ein zweites interessantes Triphenylphosphinderivat, das salzsaure Triphenylphosphorcholin (Triphenyloxäthylphosphoniumchlorid) erhielten Michaelis und v. Gimborn[1] durch einfache Addition von Aethylenchlorhydrin zu Triphenylphosphin:

$$(C_6H_5)_3P+\begin{matrix}CH_2.Cl\\|\\CH_2.OH\end{matrix}=(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}Cl\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$$

Zu weiteren sehr interessanten Ergebnissen führte in

[1] Ber. 27; 272 ff.

jüngster Zeit das Studium der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid auf die primären aromatischen Amine. So wirken Phosphoroxychlorid und Anilin oder Toluidin derart auf einander, dass unter Entweichen von Salzsäure alle drei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch den Aminrest ersetzt werden[1]:

$$PO Cl_3 + 3\, C_6 H_5 NH_2 = PO(NH C_6 H_5)_3 + 3\, HCl.$$

Diese Verbindung, das Phosphorsäureanilid, enthält also sämmtliche drei Stickstoffatome an Phosphor gebunden. Auf analoge Weise bildet sich aus Phosphorsulfochlorid und Anilin oder Toluidin das o-Sulfophosphorsäureanilid oder -toluid. Isomere und Derivate der beiden Körper sind gleichfalls dargestellt worden.

Lässt man dagegen Phosphoroxychlorid auf salzsaures Anilin einwirken, so entsteht, wie Michaelis und Schulze[2] nachwiesen, unter Entweichen von Salzsäure ein Anilidophosphorsäurechlorid:

$$C_6H_5.NH_2;HCl + POCl_3 = C_6H_5N\begin{matrix} H \\ POCl_2 \end{matrix} + 2HCl.$$

Eine ähnliche Reaction findet auch statt bei Anwendung von salzsaurem Toluidin, von salzsaurem p-Chloranilin und von Diphenylamin. Bei letzterem jedoch ist es nöthig, im Druckrohr auf höhere Temperatur zu erhitzen.

Der Kürze halber bezeichnet Michaelis diese Verbindungen als „n-Oxychlorphosphine", zum Unterschied von den Oxychlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe, wie $C_6H_5POCl_2$ oder $C_6H_4NH_2POCl_2$.

Eine dem Diazobenzolchlorid entsprechende Verbindung des Phosphor erhielten Michaelis und Schroeter[3] durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid am Rückflusskühler: das Phosphazobenzolchlorid.

$$C_6H_5NH_2;HCl + PCl_3 = C_6H_5N{=}PCl + 3\,HCl.$$

---

[1] Rudert: Ber. 26; 565.

[2] Ber. 26; 2938.

[3] Ber. 27; 490.

In ähnlicher Weise wirkt auch Thionylchlorid auf salzsaures Anilin:

$$C_6H_5NH_2; HCl + SOCl_2 = C_6H_5N{=}SO + 3HCl.$$

Durch letztere Versuche hat Michaelis die interessante Thatsache festgestellt, dass in den primären aromatischen Aminen die zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe sich leicht durch zweiatomige anorganische Radicale ersetzen lassen. Damit erscheinen also die Diazoverbindungen nicht mehr als eine besondere Körperklasse, „sondern sie bilden ein Glied in der Kette einer Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen".

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial für die im zweiten Theil der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche diente das Monochlorphenylchlorphosphin, das zuerst von Maecker[1] nach einer der Friedel-Crafts'schen analogen Synthese erhalten wurde. Maecker hat dasselbe näher untersucht und eine grosse Anzahl von Derivaten derselben dargestellt.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis setzte ich die Untersuchungen des Herrn Maecker fort, indem ich einerseits substituirte Chlorphenylphosphinsäuren, andererseits ein Monochlortriphenylphosphin darzustellen suchte.

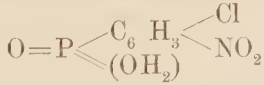
Das Monochlorphenylchlorphosphin erhielt ich nach den Angaben Maeckers durch dreissigstündiges Erhitzen von 150 g Chlorbenzol, 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid am Rückflusskühler. Nach beendeter Reaction wird der Kolbeninhalt mit unter 70° siedendem Petroleumäther ausgeschüttelt, in welchem sich das gebildete Chlorphosphin nebst dem überschüssigen Chlorbenzol und Phosphortrichlorid lösen. Die Lösung wird sodann von dem Aluminiumchloridrückstand abgegossen, und letzterer nochmals wiederholt mit Petroleumäther aus-

[1] Maecker. Inaug.-Dissertation. Rostock 1893.

geschüttelt. Die Petroleumätherauszüge werden vereinigt und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction 240° bis 270°, welche das Chlorphosphin enthält, wird nochmals der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen und so ein bei 253° bis 255° siedendes reines Product gewonnen. Das reine Monochlorphenylchlorphosphin wurde sodann durch Hinzuleiten eines trockenen Stromes von Chlor in das Tetrachlorid übergeführt. Das Letztere, eine feste Verbindung, wird mit Wasser zersetzt zu Chlorphenylphosphinsäure, wobei intermediär das Chlorphenylphosphoroxychlorid entsteht. Zur völligen Zersetzung des Oxychlorids muss man die Lösung erwärmen. Die beim Erkalten sich ausscheidende Chlorphenylphosphinsäure wurde mehrmals umkrystallisirt. Dieselbe schmilzt bei 184°. Die Ueberführung des Chlorphosphin in Chlorphenylphosphinsäure lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1. $C_6H_4ClPCl_2 + Cl_2 = C_6H_4ClPCl_4$.
2. $C_6H_4ClPCl_4 + H_2O = C_6H_4ClPOCl_2 + 2HCl$.
3. $C_6H_4ClPOCl_2 + 2H_2O = C_6H_4ClPO(OH)_2 + 2HCl$.

Nitrochlorphosphenylsäure.



Um die zuerst von Maecker erhaltene Chlorphenylphosphinsäure in die Nitrosäure überzuführen, genügt es, erstere in rauchender Salpetersäure zu lösen, und diese Lösung auf dem Wasserbad zu concentriren. Beim Erkalten scheiden sich schöne, lange, dünne Nadeln aus, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, und die Ausscheidung möglichst langsam erfolgte. War die Lösung concentrirt, so fällt die Säure in schönen, glänzenden Blättchen aus. Die zuerst auskrystallisirte Säure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Beim Auflösen der sorgfältig von Mutterlauge befreiten,

getrockneten und gepulverten Säure bemerkte ich wiederholt eine Trübung der Lösung, welche durch Abscheidung einer höchst feinpulverigen Substanz bewirkt wurde. Da beim Nitriren der Chlorphosphenylsäure eine Bildung von Isomeren möglich ist, so suchte ich diese Substanz zu sammeln[1]. Allein die Menge derselben war so gering, dass ich trotz aller Mühe nur etwa 0,07 g derselben bekommen konnte. Sie erwies sich als in Wasser unlöslich und verpuffte beim Erhitzen.

Die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle wurden ebenfalls für sich umkrystallisirt, zeigten sich aber mit den aus der ersten Krystallisation erhaltenen identisch.

Die Nitrochlorphosphenylsäure bildet entweder schöne weisse Blättchen mit glänzendem, ganz schwach gelblichgrünem Schimmer, oder lange Nadeln. Gepulvert erscheint sie völlig weiss, löst sich aber in Wasser mit gelblicher Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 166° bis 168°. Ist die Säure nicht völlig lufttrocken, so beginnt sie schon bei 90° zu schmelzen. Unter heissem Wasser schmilzt sie sehr leicht. Da das Schmelzen nie plötzlich erfolgte, so bestimmte ich den Schmelzpunkt auf der aus dem Barymsalz durch Abscheiden mittelst Schwefelsäure erhaltenen Säure. Allein auch diese schmolz zwischen 166° bis 168° nicht glatt. Sie theilt diese Eigenschaft hinsichtlich des Schmelzpunktes mit der von Michaelis und Benzinger[2] dargestellten Nitrophenylphosphinsäure.

Die Nitrochlorphosphenylsäure ist ausser in Wasser löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Benzol.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft die Säure. Mit trocknem Aetzkali erhitzt, schmilzt sie zu

---

[1] Eine isomere Nitrosäure erhielt Weber (Inaug.-Dissertation. Rostock 1893.) beim Nitriren der Monophenylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure (1 + 2) durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen im Druckrohr auf 155—165°. Dieselbe war in Wasser unlöslich und verpuffte beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

[2] Annal. 188; 275.

einer dunkelbraunen Masse, die sich in Wasser leicht löst, mit beständiger tief dunkelbrauner Farbe.

Beim Erhitzen mit Natronkalk hätte nach Analogie der Nitrophenylphosphinsäure ein Zerfall in Metaphosphorsäure und meta- oder ortho-Chloranilin stattfinden müssen, da nach Maecker das Chlor der Chlorphosphenylsäure zum Phosphorsäurerest in Parastellung sich befindet. Aus dem gebildeten Chloranilin hätte man dann auf die Stellung der Nitrogruppe in der Nitrochlorphenylphosphinsäure schliessen können. Ortho- und Metachloranilin sind flüssig. Allein ich erhielt ein festes Destillationsproduct, das ich seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersuchen konnte. Den Schmelzpunkt des festen p-Chloranilin, 71°, zeigte es nicht, sondern es fing über 200° an, sich zu zersetzen ohne zu schmelzen. Ich konnte so leider keinen Aufschluss über die Stellung der Nitrogruppe erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,1103 g Substanz verbrannten zu 0,1222 g CO_2 = 0,0333 g C und 0,0247 H_2O = 0,0027 H_2.

0,2266 g lieferten bei 16° und 759 mm Druck = 12,5 ccm N = 0,0145 g.

0,3617 g Substanz gaben 0,1672 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0466 P.

0,2937 g Substanz gaben 0,1756 g AgCl = 0,0434 Cl.

C	gefunden	30,21 %	berechnet	30,31 %
H	„	2,44 „	„	2,10 „
N	„	6,39 „	„	5,89 „
P	„	12,88 „	„	13,05 „
Cl	„	14,77 „	„	14,94 „.

Salze der Nitrochlorphosphenylsäure.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser und fast ebenso leicht in Alkohol löslich. Sie wurden erhalten durch genaues Neutralisiren der Säure mit dem betreffenden Alkali. Die Alkalisalze sind von gelber Farbe, krystallisiren in Nadeln, mit Ausnahme des ausserordentlich leicht löslichen Kaliumsalzes, und verpuffen beim Erhitzen.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser schwer, oder fast gar nicht löslich; desgleichen in Alkohol; in verdünnter Salzsäure sind sie löslich.

Die Salze der Schwermetalle fallen auf Zusatz der entsprechenden Metallsalze zu dem Ammoniaksalz als in Wasser unlösliche Niederschläge aus.

Nitrochlorphosphenylsaures Ammonium.

$(C_6H_3ClNO_2)PO(ONH_4)_2$.

Dampft man die genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich das Salz zunächst als Warzen am Rande aus. Alsdann bilden sich bei dem Auftreten der Krystallhaut büschelförmige Krystalle. Bei weiterem Eindampfen der Lösung trat eine wolkige Trübung ein, der alsbald unter Entweichen von Ammoniak eine flockige Ausscheidung folgte, während gleichzeitig die vorher neutrale Flüssigkeit sauer reagirte. Letztere wurde filtrirt, wieder vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt und dann im Vacuumexsiccator zur Trockne gebracht. Das Salz stellte so eine trockne, krystallinische Masse dar, die sich leicht in Wasser und Alkohol löste und sauer reagirte. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Entweichen von Ammoniak und verpufft schliesslich.

Eine Ammoniakbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,4015 g Substanz lieferten bei 759 mm Druck und 16 ° — 50,3 ccm N = 0,0585 g = 14,57 %; berechnet 15,46 %.

Darnach verliert das neutrale Salz beim Trocknen etwas Ammoniak.

Nitrochlorphosphenylsaures Natrium.

$C_6H_3ClNO_2.PO(ONa)_2 + 6H_2O$.

Das Natriumsalz wird leicht rein erhalten, indem man die mit Natriumcarbonat neutralisirte Lösung der Säure zur Trockne dampft und den Rückstand in Alkohol löst. Etwa überschüssiges Natriumcarbonat bleibt ungelöst,

während beim Verjagen des Alkohols das reine Salz zurückbleibt. Dasselbe bildet, aus Wasser umkrystallisirt, feine, glänzende, etwas gelblich gefärbte Nadeln. Das Natriumsalz schmilzt und verpufft unter Bildung eines voluminösen kohligen Rückstandes. Der starken Verpuffung wegen wurde von einer Natriumbestimmung abgesehen und statt dessen der Phosphorgehalt ermittelt.

0,4788 g wasserfreien Salzes ergaben 0,1890 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0527 g P = 11,00 %; berechnet 11,01 %.

0,3675 g des wasserhaltigen Salzes ergaben 0,1048 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0292 g P = 7,94 %; berechnet 7,96 %.

Wasserbestimmung:

0,6685 g des krystallisirten Salzes verloren bei längerem Erhitzen auf 110° bis zu constantem Gewicht: 0,1821 g H_2O = 6 Mol. = 27,24 %; berechnet 27,72 %.

Nitrochlorphosphenylsaures Kalium.

$C_6H_3ClNO_2PO(OK)_2$.

Das Kaliumsalz wurde in entsprechender Weise wie das Natriumsalz dargestellt. Es ist so leicht wasser- und alkohollöslich, dass es nicht krystallisirt erhalten werden konnte. An der Luft zieht es begierig Wasser an. Seine wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

0,1927 g des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergaben 0,2990 K_2PtCl_6 = 0,0471 g K = 24,44 %; berechnet 24,88.

Nitrochlorphosphenylsaures Baryum.

$C_6H_3ClNO_2PO.O_2Ba + 2H_2O$.

Fügt man zu einer nicht zu concentrirten wässerigen Lösung der Säure vorsichtig so lange Baryumhydratlösung hinzu, bis die Lösung eben noch schwach sauer reagirt, so fällt das Baryumsalz allmählich in schön perlmutterglänzenden Blättchen aus. Dieselben wurden mittelst Saugfilter abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, und zwischen

Filtrirpapier getrocknet. Beim Erwärmen der schwachsauer reagirenden Mutterlauge fällt das noch gelöst gebliebene Salz fast vollständig aus, während die wenig überschüssige freie Säure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die zuletzt erhaltenen Blättchen werden ebenfalls auf dem Saugfilter abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Das Baryumsalz bildet, wie schon erwähnt, dünne, äusserst leichte, weisse perlmutterglänzende Blättchen. Es ist in Wasser nur schwer löslich und zwar in kaltem Wasser leichter als in heissem. Diese Eigenschaft hat es gemeinsam mit dem nitrophenylphosphinsauren Baryum[1] sowie dem monophenylarsinsauren Baryum[2].

0,9031 g des Salzes verloren bei 110° getrocknet 0,0792 g $H_2O = 2$ Mol. = 8,76 %; berechnet 8,81 %.

0,8239 g des wasserfreien Salzes ergaben 0,5100 g $BaSO_4$ = 0,2998 g Ba = 36,38 %; berechnet 36,78 %.

Nitrochlorphosphenylsaures Calcium.

$$C_6H_3ClNO_2 - P\begin{matrix}=O\\ O_2Ca.\end{matrix}$$

Das Calciumsalz erhält man als amorphen, weissen Niederschlag beim Versetzen der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Chlorcalciumlösung. Dasselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich; dagegen löslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure.

Das trockene Salz zeigte folgenden Gehalt an Calcium:

0,3672 g gaben 0,0742 g CaO = 0,0530 Ca = 14,43 %; berechnet 14,51 %.

Nitrochlorphosphenylsaures Silber.

$C_6H_3ClNO_2PO(OAg)_2$.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz als weisser

[1] Michaelis und Benzinger. Annal. 188; 275 ff.

[2] Michaelis und La Coste. Annal. 201; 208.

voluminöser Niederschlag aus. Derselbe ist etwas lichtempfindlich und in Wasser etwas löslich. Er ist dagegen leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak. Der Niederschlag wurde sofort aufs Filter gebracht, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich bei 75 °—85 ° getrocknet.

0,5386 g des getrockneten Salzes, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, ergaben 0,3404 AgCl = 0,2559 g Ag = 47,51 %; berechnet 47,72 %.

Amidochlorphosphenylsäure.

$$O=P\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}Cl\\NH_2\end{cases}\\(OH)_2\end{cases}.$$

Michaelis und Benzinger hatten durch Reduction der Nitrophosphenylsäure mit Zinn und Salzsäure eine beständige Amidosäure erhalten. Dem entsprechend versuchte ich die Darstellung einer Amidochlorphosphenylsäure, was mir auch gelang. 8 g Nitrosäure wurden in der genügenden Menge Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und die berechnete Menge Zinn als Stanniol (5,7 g) zugesetzt. Kurze Zeit nach Hinzugabe des Stanniols schieden sich feine Nadeln aus, die beim Verdünnen mit wenig Wasser wieder verschwanden. Die Ausscheidung dieser feinen Krystallnadeln erfolgte nur, wenn etwas viel concentrirte Salzsäure zugesetzt war. Das Zinn löste sich langsam ohne bemerkenswerthe Wasserstoffentwicklung unter Braunfärbung der Flüssigkeit. Eine Erwärmung der letzteren fand nur in geringem Masse statt. Es wurde alsdann auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine gleichmässige, nicht all zu heftige Wasserstoffentwicklung sich zeigte, und die Flüssigkeit sich wieder völlig entfärbte. Nach Beendigung der Reaction wurde in die mit Wasser verdünnte heisse Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn ausgefällt war. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde über Nacht stehen

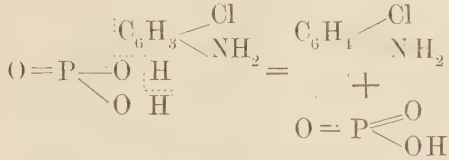
gelassen, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat, nachdem nochmals die Abwesenheit von Zinn festgestellt worden, auf dem Wasserbad eingedampft. Die anfangs völlig klare Flüssigkeit fing an, nachdem etwa drei Fünftel abgedampft waren, sich gelblich zu färben. Zur Trockne eingedampft, hinterbleibt eine glasige, zähe, braune Masse. Dieselbe giebt, mit etwas Alkohol verrieben, einen weissen voluminösen Brei. Der braune zähe Rückstand lässt sich so vollständig zu einem weissen Pulver verreiben. Letzteres wird von dem braungefärbten Alkohol abfiltrirt, getrocknet und sodann in viel kochendem Wasser gelöst und nach Filtration der Krystallisation überlassen. Aus der klaren, aber schwach gelblich gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten prachtvoll glänzende, in Büscheln gruppirte Nadeln aus. Diese, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, schmolzen bei 270 ° noch nicht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren waren die Nadeln fast völlig weiss, zeigten aber immer noch einen schwachen Stich ins Röthliche. Die heissen Lösungen färbten sich ebenfalls immer schwach gelblich. Beim Erhitzen der lufttrocknen gepulverten Krystalle begannen sie bei 230 °, sich etwas dunkel zu färben, bis bei 255 °—260 ° unter Schmelzen, Aufschäumen und Verkohlen Zersetzung eintrat.

Die Mutterlauge wurde zur Trockne gedampft, der braune Rückstand verrieben und in kochendem Wasser gelöst. Aus der braunen Lösung schieden sich wieder die schönen Nadeln aus, aber mit diesen auch eine weisse, amorphe, zusammengeballte Masse organischer Natur. Ich erhielt jedoch so wenig von dieser, dass ich weitere Untersuchungen damit nicht anstellen konnte. Die Substanz schmolz unter Zersetzung über 270 °.

Die Amidochlorphosphenylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer in viel heissem Wasser. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich, löslich dagegen in Salzsäure und verdünnter Salpetersäure.

Im Reagansglase für sich erhitzt, gab die Säure ein

festes Destillationsproduct, das sich in Salzsäure löste. Allein, wie das Destillationsproduct der Nitrosäure mit Natronkalk sich nicht als p-Chloranilin erwies, ebenso verhielt sich dasjenige der Amidosäure. Nach der Formel der Amidosäure sollte man ja eine Spaltung in Metaphosphorsäure und ein Chloranilin erwarten:



Die geringe Menge des Destillationsproductes reichte zu einer weiteren Untersuchung nicht aus.

Aus 8 g Nitrosäure erhielt ich etwa 3 g Amidosäure, d. h. 43 % der theoretischen Ausbeute.

Das Ergebniss der Analysen war folgendes:

0,3251 g verbrannten zu 0,4110 g $CO_2 = 0{,}1121$ g C und 0,1053 g $H_2O = 0{,}0117$ g H_2.

0,3703 g ergaben bei 760 mm Druck und bei 13° 32,4 ccm $N = 0{,}0264$ g.

0,3075 g ergaben 0,2098 $AgCl = 0{,}0521$ Cl.

C	gefunden	34,48 %	berechnet	34,74 %
H	„	3,59 „	„	3,37 „
N	„	7,14 „	„	6,74 „
Cl	„	16,94 „	„	17,10 „

Amidochlorphosphenylsaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung der Säure mit Baryumhydroxyd und Einleiten von Kohlensäure zur Fällung etwaigen überschüssigen Bariums. Die filtrirte Lösung wurde sodann auf dem Wasserbade bis zum Auftreten der Krystallisationshaut eingedampft. Das neutrale Salz schied sich daraus in dünnen, bräunlich gefärbten Blättchen aus, die sich durch Waschen mit Alkohol nahezu farblos erhalten liessen. Absolut

farblos konnte ich die dünnen Blättchen selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht bekommen.

Das Salz ist in Wasser schwer, doch leichter löslich wie die freie Säure; in Alkohol ist es unlöslich.

0,3489 g des Salzes verloren 0,0229 g $H_2O = 1\frac{1}{2}$ Mol. = 6,50 %; berechnet 7,30 %.

0,3260 g des wasserfreien Salzes gaben 0,2207 g $BaSO_4$ = 0,1298 Ba = 39,81 %; berechnet 40,00 %.

Amidochlorphosphenylsaures Silber.

$$OP \begin{cases} C_6H_3ClNH_2 \\ (OAg)_2. \end{cases}$$

Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat. Der weisse Niederschlag wurde sofort abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

1,2459 g des Salzes gaben 0,5880 g AgCl = 0,4421 Ag = 35,48 %; berechnet 35,88 %.

Versuche zur Diazotirung der Amidochlorphosphenylsäure.

Während die Amidophosphenylsäure sich durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in ihre salpetersaure Lösung in eine sehr beständige Sapetersäure-Diazophosphenylsäure überführen liess, so gelang mir dies bei der Amidochlorphosphenylsäure nicht. Ich verfuhr zunächst nach der von Michaelis und Benzinger bei der Amidophosphenylsäure angegebenen Weise, indem ich in eine Lösung von Amidochlorphosphenylsäure in verdünnter Salpetersäure gasförmige salpetrige Säure einleitete bis zur völligen Sättigung. Diese gesättigte Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade eingeengt. Die anfangs gelbliche Flüssigkeit färbte sich braun und es hinterblieb schliesslich eine braune schmierige Substanz, aus der auf keine Weise Krystalle zu erhalten waren.

Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass unter guter Abkühlung in die salpetersaure Lösung

der Amidochlorphosphenylsäure Stickstofftrioxyd eingeleitet wurde und die Lösung erst über Natronkalk und dann über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne gebracht wurde. Das Ergebniss war dasselbe wie beim ersten Versuch. Es hinterblieb wieder eine, zwar etwas weniger braun gefärbte Substanz, aber sie zog ebenfalls Feuchtigkeit an und war nicht krystallinisch zu erhalten.

Bei einem dritten Versuch wurde die Amidochlorphosphenylsäure in absolutem Alkohol suspendirt und salpetrige Säure eingeleitet. Bekanntlich werden die Diazoverbindungen mit absolutem Alkohol in der Siedetemperatur in die ursprünglichen Benzolderivate zurückverwandelt, indem der Alkohol zwei Atome Wasserstoff abgiebt und zu Aldehyd oxydirt wird. In vorliegendem Falle hätte also die ursprüngliche Chlorphosphenylsäure erhalten werden müssen:

$$C_6H_3\begin{matrix}Cl\\N:N.NO_3\\PO(OH)_2\end{matrix} + H_2 = C_6H_4\begin{matrix}Cl\\PO(OH)_2\end{matrix} + N_2 + HNO_3.$$

Allein auch dieser indirecte Nachweis, dass eine Diazotirung stattgefunden hatte, gelang mir nicht sicher. Die in dem absoluten Alkohol suspendirte Amidosäure löste sich beim Einleiten der salpetrigen Säure auf, die Lösung erwärmte sich und kam zum Sieden, wobei der Aldehydgeruch bemerkt werden konnte. Nach beendeter Reaction wurde die Lösung im Exsiccator der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei schieden sich blätterige, aber bräunlich gefärbte Krystalle aus. Ich versuchte dieselben durch Umkrystallisiren zu reinigen, was mir nicht gelang. Die Lösung der Krystalle wurde immer wieder braun; deshalb kochte ich die Lösung mit etwas Tierkohle und erhielt so aus der fast farblosen Flüssigkeit ziemlich weisse Krystalle. Diese waren in Wasser und Alkohol leicht löslich und glichen äusserlich ganz der Chlorphenylphosphinsäure. Ein Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, zeigte aber, dass derselbe

nicht bei 184—185° lag, sondern, dass der Körper über 200° anfängt sich zu zersetzen und bei 270° noch nicht geschmolzen ist. Im Reagansglase trocken erhitzt, schmilzt er unter Zersetzung und liefert ein festes Destillationsproduct, während die Chlorphosphenylsäure sich dabei in Chlorbenzol und Metaphosphorsäure spaltet.

Den Rest der erhaltenen Krystalle — die Ausbeute betrug bei Anwendung von 1 g Amidosäure etwa 0,3 g — führte ich in das Silbersalz über durch Neutralisiren mit Ammoniak und Ausfällen mit Silbernitrat. Der etwas gelblich gefärbte Niederschlag wurde sofort ausgewaschen, getrocknet, gewogen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mittelst Salzsäure gefällt.

0,1521 g gaben 0,0816 g Ag Cl = 0,0613 g Ag = 40,30 %.

Diese Zahlen stimmen weder für das neutrale, noch für das saure Salz der Chlorphosphenylsäure. Ersteres verlangt 53,13 %, letzteres 36,06 % Silber. Somit erhielt ich auch durch das Silbersalz keinen Aufschluss über die gewonnenen Krystalle. Aus Mangel an Material konnte ich leider keine weiteren Versuche anstellen.

Versuche zur Darstellung des Monochlortriphenylphosphin.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, glückte es mir nicht, ein Derivat des Tryphenylphosphins zu erhalten, indem ein Wasserstoffatom eines Phenyls durch Chlor ersetzt war. Nach der allgemeinen von Michaelis und Reese angegebenen Methode zur Darstellung tertiärer Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit aromatischen Radicalen hätte ich ein Monochlortriphenylphosphin erhalten müssen nach der Gleichung:

$$P\begin{cases} C_6H_4Cl \\ Cl_2 + 2\,Na_2 + Cl_2 \end{cases} \begin{matrix} 213{,}5 \\ 225 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} = P\begin{cases} C_6H_4Cl \\ (C_6H_5)_2 \end{cases} + 4\,NaCl.$$

Gemäss dieser Gleichung wurden 10,7 g Monochlorphenylphosphorchlorür, 11,2 g Chlorbenzol und 8 g Natrium (in Scheiben) zusammen mit etwa 100 g wasserfreiem Aether in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht. Eine Erwärmung oder deutlich sichtbare Reaction trat nicht ein. Nach Verlauf eines Tages jedoch hatten sich die blanken Natriumscheiben mit der blauen charakteristischen Kruste überzogen, während der Aether eine schwach gelbliche Färbung zeigte. Nach 5 Tagen wurde der Kolbeninhalt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, der Aether von den Natriumscheiben abfiltrirt, und letztere nochmals mit Aether geschüttelt, wieder abfiltrirt, und beide Filtrate vereinigt der Destillation unterworfen. Sobald der Aether nahezu abdestillirt war, wurde der flüssige gelbgefärbte Rückstand in eine Glasschale gegossen und der Rest des Aethers auf dem Wasserbade verjagt. Beim Erkalten wurde die Masse wohl fest, d. h. harzig, aber nicht krystallinisch, auch nicht durch wiederholtes Reiben mit einem Glasstabe. Ich liess nun das Reactionsproduct einen Tag stehen und kühlte es dann in einem Kältegemisch einige Stunden auf — 20 ° ab. Die harzige Masse wurde nun vollständig hart und spröde, so dass sie sich verreiben liess, allein sie wurde nicht krystallinisch. Auf gewöhnliche Temperatur gebracht, wurde die Masse wieder weich und zähe. Selbst nach einem halben Jahre und Stehen in der Winterkälte war keine Spur von Krystallisation zu bemerken.

Versuche durch Darstellung der Quecksilberchloriddoppelverbindung, Umkrystallisiren derselben aus Eisessig und Zersetzung durch Schwefelwasserstoff das Phosphin rein zu erhalten, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Ebenso missglückte die Darstellung des Sulfides. Da die harzige Masse ganz ähnliche chemische Eigenschaften zeigte, wie das Triphenylphosphin, und eine qualitative Prüfung auf Chlor solches ergab, so ist es nicht ausgeschlossen,

dass sich ein Monochlortriphenylphosphin gebildet hatte. Aber es gelingt nicht, dasselbe auf die angegebene Weise zu isoliren, weil vielleicht das Phosphin für sich schon schwer krystallisirbar sein mag und weil auch möglicherweise Addition von Chlor an das Phosphin erfolgt ist. Derartige Chloradditionsproducte sind aber meistens sirupartige oder leicht zerfliessliche Körper, wie das Chlorid des Triphenylphosphin[1] und des Tritolylphosphin[2].

Paraditolylchorphenylphosphin.

$(C_6H_4.CH_3)_2 = P—C_6H_4Cl.$

Während die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Monochlorphosphenylchlorid und Chlorbenzol in ätherischer Lösung kein isolirbares Monochlortriphenylphosphin liefert, so bildet sich das p-Ditolylchlorphenylphosphin sehr leicht, wenn man auf 1 Mol. Chlorphenylchlorphosphin und 2 Mol. p-Bromtoluol metallisches Natrium in ätherischer Lösung einwirken lässt:

$$P\lesssim\begin{matrix}C_6H_4Cl\\Cl_2\end{matrix}+2Na_2+Br_2(C_7H_7)_2$$

213,5 342

$$=P\lesssim\begin{matrix}C_6H_4Cl\\(C_7H_7)_2\end{matrix}+2NaCl+2NaBr.$$

Zur Darstellung des Phosphins werden 20 g Natrium in etwa 100 g wasserfreiem Aether in einen Literkolben eingetragen. In einem zweiten Kölbchen werden 40 g p-Bromtoluol in Aether gelöst, 27 g Chlorphosphenylchlorid hinzugegeben und das Gemisch mit dem über Natrium stehenden Aether vereinigt, indem man gleichzeitig noch etwa 200 g wasserfreien Aether hinzufügt. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen, der oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. An-

[1] Michaelis und v. Soden. Annal. 229; 295 ff.
[2] Ohm. Inaug.-Diss. Rostock 1891.

fänglich ist keine Reaction zu bemerken. Nach Verlauf einer Viertelstunde beginnt das Gemisch sich zu erwärmen und der Aether geräth allmählich in nicht zu heftiges Sieden. Liegt die Temperatur des Arbeitsraumes unter 15°, so verzögert sich der Eintritt der Reaction. Man leitet dieselbe dann durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Hat man zu wenig Aether hinzugesetzt, so verläuft die Reaction zu heftig. Am besten geht dieselbe nach meiner Erfahrung vor sich bei folgenden Mengenverhältnissen: Chlorphosphenylchlorid 27 g; Chlorbenzol 40 g; Natrium 20 g; Aether 300 g.

Nach etwa zwei Stunden ist die Reaction beendet. Das Natrium hat sich mit einer tief dunkelblauen blätterigen Kruste überzogen und ist theilweise zerfallen, während der Aether schwach gelblich gefärbt ist. Dieser wird vom Natrium abfiltrirt, der Rückstand mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und letzterer filtrirt. Die Filtrate, die vereinigt wurden, waren stets etwas getrübt, wurden aber nach zwei Stunden wieder völlig klar, indem sich an der Kolbenwandung ein feiner Niederschlag absetzte, der fest haften blieb, so dass man die klare Flüssigkeit zur Destillation umgiessen konnte. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein klares, gelbes, dickes Oel von widerlichem Phosphingeruch. Beim Abkühlen durch Einstellen in ein Kältegemisch, meist schon beim Stehen über Nacht, war das Oel entweder zu einer krystallinischen Masse erstarrt, oder es hatten sich schöne grosse Krystalle ausgeschieden. In beiden Fällen wurde das Ganze mit Alkohol übergossen, in dem das Oel sich leicht löste, und auf dem Saugfilter abgesaugt. Das erhaltene Phosphin ist in kaltem Alkohol so wenig löslich, dass man ohne nennenswerthen Verlust die verriebenen Krystalle wiederholt mit Alkohol waschen und so fast gänzlich von dem anhaftenden Oel befreien kann. Wäscht man das Phosphin nicht sorgfältig mit kaltem Alkohol aus, so lässt es sich nur schwer durch Umkrystallisiren

ganz rein erhalten, während sonst ein zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol genügt. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 37 % der theoretischen.

0,3235 g Phosphin ergaben, mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, 0,8759 g CO_2 = 0,2388 g C und 0,1623 g H_2O = 0,0180 H_2.

0,2273 g gaben, mit Natriumcarbonat (6 T.) und Kaliumnitrat (1 T.) geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst und das Filtrat mit Magnesiumgemisch gefällt. 0,0776 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0216 P.

0,2510 g gaben 0,1104 AgCl = 0,0272 Cl.

C	gefunden	73,81 %	berechnet	73,95 %
H	„	5,57 „	„	5,54 „
P	„	9,50 „	„	9,55 „
Cl	„	10,83 „	„	10,90 „

Das Ditolylchlorphenylphosphin bildet farblose stark lichtbrechende Krystalle, die bei 115° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich; sehr leicht löslich in Aether. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich in kochendem Alkohol. Letzterer eignet sich daher ausgezeichnet zum Umkrystallisiren. Es ist ferner löslich in Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

p-Ditolylchlorphenylphosphinsulfid.

$(C_7H_7)_2 . C_6H_4Cl . PS$.

Das Sulfid wird erhalten durch Auflösen des Phosphins (10 T.) in einer erwärmten Lösung von Schwefel (1 T.) in Schwefelkohlenstoff. Man dampft dann vorsichtig auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand mit heissem Alkohol auf, aus dem sich beim Erkalten das Sulfid in kleinen Krystallen abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man dieselben vollkommen rein. Das Sulfid schmilzt bei 149°. In Wasser ist es unlöslich; es ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Der Schwefel wurde dadurch bestimmt, dass das

Sulfid mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr etwa 5 Stunden lang auf 150° erhitzt wurde. Der Rohrinhalt wurde nach dem Vertreiben des überschüssigen Broms filtrirt und im Filtrat der Schwefel wie gewöhnlich als Baryumsulfat gefällt:

0,2848 g Substanz gaben 0,1852 g $BaSO_4$ = 0,0254 g S = 8,91 %; berechnet 8,94 %.

p-Ditolylchlorphenylphosphinselenid.

$$(C_7H_7)_2 \diagdown \atop C_6H_4Cl \diagup P = Se.$$

Man erhält das Selenid durch vorsichtiges Erhitzen einer innigen Mischung des Phosphins (5 T.) mit Selen (2 T.), bis die Schmelze sich anfängt zu bräunen. Da das Gemisch an und für sich schon eine graue Farbe besitzt, so ist das Eintreten der Braunfärbung nicht leicht zu bemerken. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde verrieben und mit wenig Aether behandelt, um etwa unverändertes Phosphin zu lösen. Der vom Aether abfiltrirte Rückstand, der durch unverändertes Selen noch braun gefärbt war, wurde in heissem Alkohol gelöst und das Selen abfiltrirt. Aus der Lösung krystallisirte das Selenid in sehr schönen, kurzen Nädelchen. Schmelzpunkt 172°.

Die Bestimmung des Selens geschah in der Weise, dass die Substanz zur Oxydation des Selens zu seleniger Säure, bezw. Selensäure zwei Tage, mit Brom versetzt, über Wasser stehen gelassen wurde. Alsdann wurde mit Ammoniak neutralisirt und filtrirt. In dem Filtrat wurde nach Erhitzen mit etwas Chlornatrium und Salzsäure die selenige Säure durch Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mittelst schwefliger Säure zu Selen reducirt, das abfiltrirt und gewogen wurde.

0,1516 g Selenid gaben 0,0291 Selen = 19,12 %; berechnet 19,57 %.

p-Ditolylchlorphenylphosphinoxyd.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P=O.$$

Wird das gepulverte Phosphin unter Wasser mit Brom behandelt, so findet unter Zischen eine Einwirkung statt. Es bildet sich zunächst eine rothbraune, schmierige Masse, die nach Zusatz von überschüssigem Natriumhydroxyd beim Erwärmen fest wird. Bei weiterem Kochen wird die Masse wieder weich und schwimmt schliesslich unter allmählicher Entfärbung als Oel auf der Natronlauge. Nach völliger Entfärbung wird das Ganze in kaltes Wasser gegossen, wobei das Oel als harzige, durchscheinende Masse erstarrt. Diese wurde erst unter Wasser geknetet, dann in Alkohol gelöst und nach dem Verjagen des letzteren in Benzol, aus dem sie krystallisirt erhalten wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn wurden dann prachtvolle, lange weisse Nadelbüschel erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

0,2804 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,7223 g CO_2 = 0,1965 C und 0,1561 g H_2O = 0,0173 H_2.

C gefunden 70,07 %, berechnet 70,48 %.
H „ 6,16 „ „ 5,28 „

Nach diesen Zahlen lag also ein Ditolylchlorphenylphosphinoxyd vor. Gemäss der Darstellungsgleichung

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P + Br_2 + 2\,NaOH = \begin{matrix}(C_7H_7)_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P\!\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

wäre aber ein Hydroxyd zu erwarten gewesen, wie ein solches sich in der That bei dem Triphenylphosphin[1] bildet. Für das p-Tritolylphosphin fand Ohm[2] ein halbes Molekül Wasser und fasste dieses wasserhaltige Oxyd auf als ein Anhydrid des Hydroxyds:

[1] Michaelis und v. Soden. Annal. 229; 305.
[2] Ohm. Innaug.-Dissertation. Rostock 1891.

$$2\,(C_7H_7)_3PO + 1\,H_2O = \begin{matrix}(C_7H_7)_3P{<}^{OH}\\ (C_7H_7)_3P{<}_{OH}^{O}\end{matrix}$$

Um zu ermitteln, ob auch das p-Ditolylchlorphenylphosphinoxyd sich mit Wasser verbinden kann, krystallisirte ich die aus Benzol und Ligroïn erhaltenen Krystalle aus verdünntem Alkohol um. 0,7054 g derselben, sorgfältig lufttrocken, verloren bei zwölfstündigem Erhitzen auf 110° bis schliesslich zum Schmelzpunkt 0,0156 g an Gewicht = 2,21 %; berechnet Wasser in % 2,57. Darnach kann auch das Ditolylchlorphenylphosphin mit ½ Mol. H_2O krystallisiren.

Das Ditolylchlorphenylphosphin ist in Wasser vollkommen unlöslich. Sehr leicht löst es sich in absolutem Alkohol, weniger leicht in verdünntem, und ist auch löslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform.

Alkylderivate des p-Ditolylchlorphenylphosphin.

Alkylhalogene addiren sich im allgemeinen sehr leicht an die Phosphine unter Bildung von Phosphoniumverbindungen. Ganz wie das Triphenylphosphin und das p-Tritolylphosphin eine Reihe derartige Derivate bildet, so auch das p-Ditolylchlorphenylphosphin. Man erhält dieselben durch Einwirkung des Alkylhalogen auf das gepulverte Phosphin in der Kälte oder durch längeres Erhitzen (etwa 10 Stunden) unter 100°. Ein Ueberschuss an Alkylhalogen ist zu vermeiden, wenigstens ein zu grosser; desgleichen stärkeres Erhitzen.

Die Alkylderivate sind in heissem Wasser löslich, wenn auch schwer, in kaltem Wasser fast unlöslich. In Aether sind sie wohl gänzlich unlöslich, ebenso in Benzol, löslich dagegen sind sie in Alkohol und Chloroform.

p-Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumjodid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\ C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P{<}^{CH_3}_{J} + H_2O.$$

Vermischt man 2 T. des gepulverten Phosphin mit

1 T. Methyljodid, so tritt unter Erwärmung eine heftige Reaction ein, und die Mischung schmilzt zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit. (Die Reaction verlief so heftig, dass mit Wasser gekühlt werden musste.) Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse. Diese wurde verrieben, mit Aether gewaschen zur Entfernung etwa überschüssigen Phosphins oder Methyljodids, und in viel kochendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten lange, breite Spiesse aus.

Das p-Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumjodid krystallisirt sehr schön, entweder in breiten spiessförmigen Krystallen oder in (bis 3 cm) langen Nadeln, die bei 135° schmelzen. Lufttrocken hält es sich unverändert; im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim Erhitzen im Trockenschrank färbt es sich gelblich unter Ausscheidung von freiem Jod.

Es ist in Wasser schwer löslich; in Aether unlöslich. Leicht löslich in Alkohol.

0,4312 g lufttrockene Substanz verloren 0,0155 g H_2O = 1 Mol. = 3,59 %; berechnet 3,72 %.

0,2103 g wasserfreie Substanz gaben beim Fällen mit $AgNO_3$ 0,2103 g AgJ = 0,1132 J = 27,23 %; berechnet 27,14 %.

p-Ditolylchlorphenylmethylphosphonium-chlorid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2 \\ C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>P<\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ Cl\end{matrix} + 4H_2O.$$

Diese Verbindung wird erhalten durch Kochen der vorigen mit frisch gefälltem Silberchlorid, bis alles Jod als Jodsilber abgeschieden ist. Alsdann wird abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, bis ein Entweichen von Wasserdämpfen nicht mehr bemerkbar ist. Das so erhaltene p-Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumchlorid erstarrt nach dem Abkühlen nicht sogleich, sondern

erst nach längerem Stehen zu einer strahlig krystallinischen Masse. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich; desgleichen in Alkohol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°.

0,1877 g Substanz verloren bei andauerndem Erhitzen auf 100° 0,0245 $H_2O = 4$ Mol.

0,1632 des wasserfreien Körpers gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0,0629 g AgCl = 0,0156 g Cl.

H_2O gefunden 13,05 %, berechnet 13,16 %
Cl „ 9,55 „ „ 9,49 „

p-Ditolylchlorphenylmethylphosphonium-platinchlorid.

$$\left[\begin{matrix}(C_7H_7)_2 \\ C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!\!P\!<\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4.$$

Versetzt man eine wässerige Lösung des Methylphosphoniumchlorid mit Platinchloridlösung, so entsteht ein voluminöser, fleischfarbener Niederschlag des Platinchloriddoppelsalzes. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünntem heissen Alkohol gelöst. Aus letzterem scheiden sich dann beim Erkalten kleine schöne, rothgelbe, glänzende Krystallkörner aus. Dieselben schmelzen bei 235° unter leichter Zersetzung.

Zur Bestimmung des Platin wurde das Salz mit einem Gemisch von Soda (6 T.) und Salpeter (1 T.) im Platintiegel vorsichtig geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst, das ausgeschiedene Platin abfiltrirt, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und sammt Filter bis zum constanten Gewicht im Platintiegel geglüht.

0,4081 g Substanz gaben so 0,0638 g Pt.

Pt gefunden 15,63 % berechnet 15,67 %.

p-Ditolylchlorphenylmethylphosphonium-hydroxyd.

Dass beim Behandeln des Methylphosphoniumjodid oder

-chlorid mit feuchtem Silberoxyd das Halogen gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werde, war nach Analogie des Triphenylmethylphosphoniumjodid und p-Tritolylmethylphosphoniumjodid anzunehmen. Beim Eindampfen dieser Methylphosphoniumhydroxydlösungen erhält man aber nicht das Hydroxyd, sondern es spaltet sich ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit dem Wasserstoff des Hydroxyles als Kohlenwasserstoff ab, so dass also das Alkyl sowohl als auch der Sauerstoff nebst den andern beiden Radicalen mit dem Phosphor verbunden bleiben und ein Phosphinoxyd sich bildet, das zwei aromatische Radicale und ein Alkyl enthält.

Es war daher von Interesse, festzustellen, ob bei dem p-Ditolylchlorphenylalkylphosphoniumhydroxyd ein Tolyl- oder Chlorbenzolrest sich abspaltet. Zu diesem Zweck wurde das p-Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumjodid mit frisch gefälltem überschüssigen Silberoxyd so lange geschüttelt, bis eine abfiltrirte Probe, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat keine Spur von Jod erkennen liess. Das ausgeschiedene Jodsilber nebst überschüssigem Silberoxyd wurde abfiltrirt. Das klare Filtrat zeigte eine deutlich alkalische Reaction. Um nachzuweisen, dass sich in der That das Methylphosphoniumhydroxyd gebildet hatte, schlug ich denselben Weg ein, wie Ohm ihn zum Nachweis des entsprechenden Tritolylmethylphosphoniumhydroxyd angiebt. Ein Theil des Filtrats wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Platinchloridlösung versetzt. Es entstand ein ähnlicher Niederschlag, wie ihn das Methylphosphoniumchlorid mit Platinchlorid giebt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich dieselben kleinen glänzenden, gelbrothen Krystallkörnchen, die ebenfalls bei 235° schmolzen und sich also mit dem p-Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumplatinchlorid als identisch erwiesen.

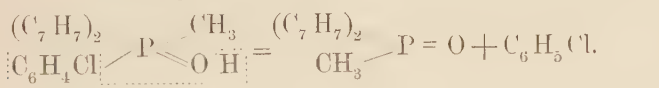
Der grössere Theil des Filtrats wurde sodann zur Trockne gedampft. Es hinterblieb ein weisser krystal-

linischer Rückstand. Derselbe war in Wasser nicht mehr löslich; dagegen leicht in Benzol und Alkohol. Die alkalische Reaction war verschwunden; die Lösungen reagirten neutral. Der krystallinische Rückstand wurde in Alkohol gelöst und so viel Wasser hinzugegeben, dass eben eine schwache Trübung erfolgte. Nun wurde wieder so viel Alkohol zugesetzt, dass die Trübung gerade verschwand, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich alsdann allmählich feine weisse, glänzende Krystallblättchen aus, die genau bei 143° schmolzen. Der Schmelzpunkt des von Ohm dargestellten Ditolylmethylphosphinoxyd liegt ebenfalls bei 143°. Eine Verbrennung der Krystalle führte zu folgenden Zahlen: 0,1783 g gaben 0,4803 CO_2 = 0,1310 C und 0,1134 g H_2O = 0,0126 H_2.

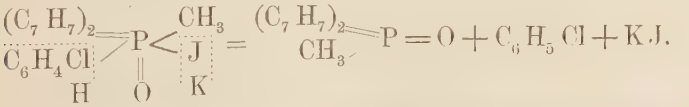
C gefunden 73,47 %, berechnet 73,77 %
H „ 7,06 „ „ 6,97 „

Diese Zahlen stimmen für Ditolylmethylphosphinoxyd. Ein Tolylchlorphenylmethylphosphinoxyd verlangt C 63,51 %, H 5,29 %.

Die Abspaltung des Chlorbenzols erfolgt demnach nach folgender Gleichung:



Rascher und leichter erhält man das Ditolylmethylphosphinoxyd durch Zersetzung des p-Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumjodids mit Kalilauge;



Der Versuch, das abgespaltene Chlorbenzol als solches zu isoliren und zu identificiren, gab leider kein ganz sicheres Resultat und konnte aus Mangel an Material nicht wiederholt werden. Ich hatte in einem kleinem Fractionskölbchen das Methylphosphoniumjodid mit möglichst wenig Kalilauge

zersetzt und versuchte den freigewordenen aromatischen Kohlenwasserstoff durch Abdestilliren zu fassen. Das Thermometer stieg auch, nachdem das Wasser übergegangen, rasch auf 130°, allein damit musste wegen Ueberhitzung des Kölbchens die Destillation abgebrochen werden. In dem wässerigen Destillat fanden sich auf dem Boden des Reagensglases zwei ölige Tropfen, die auf Chlorbenzol schliessen liessen, weil sie specifisch schwerer waren als Wasser.

Die soeben beschriebenen Versuche haben also gezeigt, dass das Ditolylchlorphenylmethylphosphoniumhydroxyd nur in wässeriger Lösung beständig ist, beim Eindampfen dieser Lösung aber sich spaltet in das von Ohm beschriebene Ditolylmethylphosphinoxyd und Chlorbenzol.

p-Ditolylchlorphenyläthylphosphoniumjodid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2 \\ C_6H_2Cl\end{matrix}\!\!>\!\!P\!<\!\!\begin{matrix}C_2H_5 \\ J\end{matrix}.$$

Die Vereinigung des Jodäthyls mit dem gepulverten Phosphin geht in der Kälte nicht vor sich. Es wurden daher 2 T. Phosphin mit einem T. Jodäthyl am Rückflusskühler drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt war. Dieselbe wurde verrieben, mit Aether gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Aethylphosphoniumjodid krystallisirt in Büscheln von kleinen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern und bei 176—177° schmelzen. Sie enthalten im Gegensatz zu den übrigen Derivaten kein Krystallwasser und stimmen in dieser Hinsicht mit dem Tritolyläthylphosphoniumjodid überein. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

0.2077 g erlitten bei zehnstündigem Erhitzen auf 110° keinen Gewichtsverlust und gaben 0,0991 g Ag J = 0,0535 g J.

J gefunden 25,75 %, berechnet 26,35 %.

p-Ditolylchlorphenylpropylphosphoniumjodid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_3\\J\end{matrix}.$$

1 g Phosphin wurde mit 0,5 g Propyljodid am aufsteigenden Rohr im Wasserbade 4½ Stunden erhitzt, bis die Lösung zu einer klaren harzigen gelben Masse erstarrt war. Letztere wurde in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten des Alkohol hinterblieb eine weiche, klare, harzige Masse, die sich in Aether nicht löste. In heissem Wasser war dieselbe löslich; aber Krystalle konnten nicht erhalten werden. Selbst nach wochenlangem Stehen wurde die Masse nicht krystallinisch. Eine Jodbestimmung gab keine stimmende Zahl, doch lässt sich daraus ersehen, dass eine Vereinigung stattgefunden hatte:

0,3621 g Substanz gaben 0,1525 Ag J = 0,0826 J.

Jod gefunden 22,81 %, berechnet 25,58 %.

p-Ditolylchlorphenylisopropylphosphoniumjodid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\J\end{matrix}$$

Auch diese Verbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden, doch ergab eine Jodbestimmung ein annäherndes Resultat:

0,2072 g gaben 0,0962 g Ag J = 0,0521 J.

J gefunden 25,09 %, berechnet 25,58 %.

p-Ditolylchlorphenylisobutylphosphoniumjodid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\J\end{matrix}.$$

Das Isobuthylphosphoniumjodid wurde ebenfalls nur als harzige, sich rasch zersetzende Masse erhalten.

0,2638 g gaben 0,0722 g Ag J = 0,0682 g J.

J gefunden 25,85 %, berechnet 24,87 %.

p-Ditolylchlorphenylbenzylphosphoniumchlorid.

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2 \\ C_6H_4Cl\end{matrix}\!\!>\!P<\!\!\begin{matrix}CH_2-C_6H_5 \\ Cl\end{matrix} + 2H_2O.$$

Werden 3 T. Phosphin mit 1 T. Benzylchlorid etwa 3 Stunden am aufsteigenden Rohr im Wasserbade erhitzt, so findet die Vereinigung der beiden Componenten statt. Das vorher flüssige Gemisch erstarrt zu einer festen krystallinischen Masse. Diese, verrieben und mit Aether gewaschen, löst sich leicht in heissem Wasser, aus dem die Verbindung in sternförmigen Büscheln herauskrystallisirt, die aus langen, breiten, aber ausserordentlich dünnen Blättchen bestehen. Dieselben schmelzen bei 257°, aber wie es scheint, unter theilweiser schwacher Zersetzung.

Das Benzylphosphoniumchlorid ist in Wasser ziemlich leicht löslich, desgleichen in Alkohol. In Aether ist es unlöslich.

0,2206 g verloren 0,0157 g H_2O = 2 Mol. 0,2049 g der wasserfreien Substanz gaben 0,0647 g Ag Cl = 0,0160 Cl.

H_2O	gefunden	7,11 %,	berechnet	7,39 %
Cl	„	7,88 „	„	7,87 „

Oxydation des p-Ditolylchlorphenylphosphinoxyd.

Die Untersuchungen von Michaelis und seinen Schülern haben gezeigt, dass sowohl die Phosphinsäuren als auch Arsinsäuren, welche Methylgruppen im Benzolkern enthalten, durch Oxydation in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt werden können. So erhielten z. B. Michaelis und Paneck[1] aus der p-Tolylphosphinsäure die p-Benzophosphinsäure; La Coste[2] aus Tolylarsinsäure die Benzarsinsäure; Rothe[3] aus der Pseudocumylphosphin-

[1] Ber. 14, 405.

[2] La Coste. Annal. 208, 4.

[3] Rothe. Inaug.-Dissertation Rostock. 1892.

säure die Xylophosphin- und Methylphtalophosphinsäure. Auch die tertiären Verbindungen lassen sich in Carbonsäuren überführen. So gelang es Ohm, aus Tritolylphosphinoxyd durch Oxydation mit Chromsäure eine Tribenzophosphinsäure zu erhalten. Es war daher anzunehmen, dass wohl auch im Ditolylchlorphenylphosphinoxyd sich die beiden Methylgruppen oxydiren lassen würden.

$$OP\begin{cases}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\\C_6H_4Cl\end{cases} + 3O_2 = OP\begin{cases}C_6H_4.COOH\\C_6H_4.COOH\\C_6H_4.Cl\end{cases} + 2H_2O.$$

Wegen der Unlöslichkeit des Ditolylchlorphenylphosphinoxyds in Wasser wurde die Oxydation in Eisessig mittelst Chromsäure vorgenommen, da Ohm die Erfahrung gemacht hat, dass das, in Wasser gleichfalls unlösliche, Tritolylphosphinoxyd, in Wasser suspendirt, durch Kaliumpermanganat nicht oxydirt wird.

5 g Phosphinoxyd, in 150 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig (150) vermischt, werden allmählich oxydirt bei einer Temperatur von 50—60°. Nach 10 Tagen, nachdem auf Zusatz von Chromsäurelösung die dunkelgelbbraune Farbe der Flüssigkeit nicht mehr verschwand, die Oxydation somit beendet war, wurde etwas Alkohol hinzugesetzt, um die überschüssige Chromsäure zu reduciren. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand so lange getrocknet, bis alle freie Essigsäure verjagt war. Die trockne pulverige Masse wurde nun mit heisser Natronlauge verrieben, mit heissem Wasser verdünnt und das abgeschiedene Chromoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde sofort mit überschüssiger Salzsäure versetzt, worauf ein weisser voluminöser Niederschlag entstand, der sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde dieser Niederschlag in verdünntem Alkohol gelöst (1 + 2) und 12 Stunden stehen gelassen. Es schied sich während dieser Zeit eine weisse flockige Masse ab. Letztere

wurde abfiltrirt und das Filtrat langsam auf dem Wasserbade eingedampft. Allmählich fiel dabei eine blätterige, krystallinische Substanz aus. Nach zweimaligem Umkrystalliren erhielt ich schöne weisse Blätter. Dieselben schmolzen auf dem Platinblech, waren aber im Schmelzpunktröhrchen bei 275° noch nicht geschmolzen. Bei 235° begann schwache Zerzetzung.

Eine Verbrennung zeigte, dass das Oxydationsproduct in der That die erwartete Dibenzochlorphenylphosphinsäure war.

0,2780 g der Substanz verbrannten zu 0,6071 CO_2 = 0,1655 C und 0,0900 H_2O = 0,0099 H_2.

C gefunden 59,53 %, berechnet 59,92 %
H „ 3,59 „ „ 3,41 „

Die reine Dibenzochlorphenylphosphinsäure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aus der bei der Darstellung erhaltenen flockigen Masse gewann ich durch nochmaliges Auskochen mit Natronlauge und Fällen mit Salzsäure auf die angegebene Weise noch eine geringe Menge an reiner Säure. Die Menge des Nebenproductes selbst war zu gering, um damit weitere Versuche anzustellen.

Zur weiteren Identificirung der Säure wurde dieselbe in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Das ausgefällte Silbersalz wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

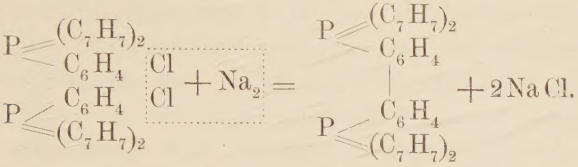
0,2098 g Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, gaben 0,0960 g Ag Cl = 0,0722 g Ag.

Ag gefunden 34,41 %, berechnet 35,04 %.

Versuche, das Chlor des p-Ditolylchlorphenylphosphins mittelst Natrium herauszunehmen.

Die Möglichkeit, dass beim Kochen einer Lösung des p-Ditolylchlorphenylphosphins in Aether oder Benzol mit Natrium das in Parastellung zum Phosphor befindliche

Chloratom vom Benzolkern abgetrennt und so eine Bindung der beiden Phenylreste herbeigeführt werden könne, war nicht ohne weiteres ausgeschlossen:



Die Versuche bestätigten jedoch die Erwartung nicht. Weder in Aether noch in Benzollösung trat bei drei- bis viertägigem Kochen des Phosphin mit Natrium auch auf Zusatz von etwas Essigester eine Reaction ein. Im ersten Falle wurde das Phosphin unverändert quantitativ zurückgewonnen; im zweiten Falle der grösste Theil. Das bei diesem Versuch zurückerhaltene Phosphin war mit einem eigenthümlichen widerlichen Geruch behaftet und schmolz anfänglich bei 98°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol verlor sich dieser Geruch und die Krystalle schmolzen schliesslich bei 115°.

Versuche zur Gewinnung einer Dichlorphenylphosphinsäure.

Wie Michaelis und Paneck[1] bei Gelegenheit der Darstellung des Phosphenylchlorids gefunden haben, enthalten die Aluminiumchloridrückstände, wie sie nach Ausschütteln des Chlorphosphins durch Petroläther im Kolben zurückbleiben, noch ziemliche Mengen des Chlorphosphins, vielleicht als Doppelverbindung mit Aluminiumchlorid. Durch Zersetzen dieser Rückstände mit Wasser wird dieses Chlorphosphin als phosphinige Säure gewonnen. Michaelis und Rothe haben nun bei der Darstellung des Pseudocumolchlorphosphins aus den Aluminiumrückständen keine pseudocumolphosphinige Säure, sondern eine Dipseudocumolphosphinsäure als einen gut krystallisirten Körper erhalten.

[1] Annal. 212, 203.

Auch Lewschinski[1] gewann aus den bei der Darstellung des Aethylbenzolchlorphosphins erhaltenen Aluminiumchloridrückständen eine Diäthylbenzolphosphinsäure. Maecker versuchte gleichfalls eine Dichlorphenylphosphinsäure aus den Rückständen zu gewinnen, was ihm nicht gelang. Da ich das Chlorphenylchlorphosphin als Ausgangsmaterial für meine Versuche ebenfalls darstellte, so nahm ich die Versuche Maeckers bezüglich der Gewinnung einer Dichlorphenylphosphinsäure wieder auf; allein auch vergebens. Ich konnte stets nur chlorphenylphosphinige Säure erhalten.

[1] Lewschinski. Inaug.-Dissertation. Rostock 1893.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Michaelis meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir hat zu Theil werden lassen.